

重量法测定人造革废气中增塑剂

任一力 万哲慧 陈璟士

(温州市环境监测中心站 浙江温州 325003)

摘要 用玻璃纤维滤筒等速采集人造革及其他塑料行业有组织排放的废气样品,采用重量法测定颗粒物浓度,从而间接确定增塑剂浓度。选择烘干温度为 65 °C,烘干时间为 1 h,并用液相色谱法验证了方法的可行性。当采样体积为 500 L 时,方法检出限为 1.6 mg/m³,测定下限为 4 mg/m³。

关键词 增塑剂 重量法 废气 人造革

中图分类号 X655.1 摇摇摇文献标识码 B 摇摇摇文章编号 1006-2009(2011)04-0055-03

摇摇聚氯乙烯(PVC)人造革工艺生产线有组织排放的废气污染物中,增塑剂是主要成分。在工业中,增塑剂作为塑料制品的改性添加剂,是 PVC 塑料制品生产废气主要污染物。常见的增塑剂以邻苯二甲酸酯类(又称酞酸酯类)为主^[1-2],一般为无色透明的油状液体,难溶于水,易溶于甲醇、乙醇、乙醚等有机溶剂,可通过呼吸、饮食和皮肤接触直接进入人和动物体内,其毒性随着分子中酯基碳原子数的增加而减弱^[3]。

鉴于增塑剂的毒性及广泛的应用范围,寻找有效、快捷的监测手段十分必要。现有标准或文献提供的方法一般是液相色谱法或气相色谱法^[3-12],存在着以下缺点:只能分析部分类别的增塑剂,而增塑剂品种繁多;实验设备配置要求高;使用乙腈、甲醇等有毒试剂;方法复杂,监测成本高,不便于操作。

增塑剂具有沸点普遍较高(250 °C 以上)、挥发性弱等特点,废气中的增塑剂大部分以液态颗粒物的形式存在。今根据其物性和排放特点,研究了玻璃纤维滤筒等速采样、重量法测定颗粒物浓度的方法,从而间接确定增塑剂浓度,在一定程度上弥补了现有分析方法的不足。

1 摇摇试验

1.1 摇摇主要仪器与试剂

3012H 型自动烟尘(气)测试仪;DHG-9075A 型数显鼓风干燥箱;METTLER AB204 型天平(万分之一);Waters 1525 型高效液相色谱仪,配 2487 紫外双波长检测器。

玻璃纤维滤筒;邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻

苯二甲酸二丁酯(DBP)、正己烷、异丙醇,分析纯;试验用水为去离子水。

1.2 摇摇方法原理

根据增塑剂排放以颗粒物形态为主的特性,按照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)(以下简称《方法》)的要求,用玻璃纤维滤筒等速采集一定体积的样品。将样品放入烘箱内烘干,置于干燥器中冷却后称重,滤筒的质量差除以采样体积得到颗粒物质量浓度,以此代表增塑剂浓度。

1.3 摇摇试验内容

考察增塑剂滤筒样品采用重量法分析的适用性,确定样品烘干温度、烘干时间等试验条件,并用液相色谱法作验证。

2 摇摇结果与讨论

2.1 摇摇烘干温度的选择

为保证样品中的有效组分不受损失,应选择合适的烘干温度。以工业中常用的增塑剂 DOP 和 DBP 为试验对象,考察烘干温度对测定的影响。DOP 和 DBP 的沸点分别为 384 °C 和 340 °C^[3],其挥发性在增塑剂中具有很好的代表性。

试验一:取两组各 10 个经烘干称重的玻璃纤维滤筒,分别加入一定质量的 DOP 和 DBP,按照《方法》的要求,在烘箱中于 105 °C 烘 1 h,转入干燥器中冷却 30 min 后称重,结果见表 1。

收稿日期 2010-12-16;修订日期 2011-06-18

基金项目 国家环保标准制修订计划基金资助项目(183)

作者简介 任一力(1970-),男,浙江温州人,高级工程师,学士,从事环境监测工作。

表 1 摇 105 °C 烘干试验结果

Table 1 摇 Test result of drying temperature at 105 °C

试验物质	样品数 n/个	添加质量 m/mg	损失质量 m/mg	回收率 /%
DOP	10	3.1 ~ 61.3	-0.4 ~ 0.8	97.3 ~ 111
DBP	10	3.2 ~ 74.4	2.1 ~ 25.2	35.5 ~ 74.5

由表 1 可见, 105 °C 烘干对 DOP 基本无影响, 但 DBP 有较大损失。

试验二: 取 10 个经烘干称重的玻璃纤维滤筒, 分别加入一定质量的 DBP, 参照文献 [3] 和 [14], 在烘箱中于 65 °C 烘 1 h, 转入干燥器中冷却 30 min 后称重, 结果见表 2。

表 2 摇 65 °C 烘干试验结果

Table 2 摇 Test result of drying temperature at 65 °C

试验物质	样品数 n/个	添加质量 m/mg	损失质量 m/mg	回收率 /%
DBP	10	5.2 ~ 65.2	0.2 ~ 1.1	93.3 ~ 98.5

由表 2 可见, 65 °C 烘干对 DBP 影响不大。因此, 该试验选择 65 °C 作为烘干温度。

2.2 摇烘干时间的选择

取两组各 10 个经烘干称重的玻璃纤维滤筒, 分别加入一定质量的去离子水, 在烘箱中于 65 °C 分别烘 1 h 和 2 h, 转入干燥器中冷却 30 min 后称重, 结果见表 3。

表 3 摇烘干时间试验结果

Table 3 摇 Test result of drying time

烘干时间 t/h	样品数 n/个	加水质量 m/mg	滤筒烘干后增加质量 m/mg
1	10	96.2 ~ 561	-0.3 ~ 0
2	10	106 ~ 510	-0.4 ~ 0.1

由表 3 可见, 在 65 °C 的烘干温度下, 1 h 和 2 h 的烘干时间均能烘干水分, 两者的差异在试验允许误差之内。

2.3 摇液相色谱法验证

以某厂两条生产线 (A 和 B) 为监测对象, 每条生产线均采集两组各 3 个样品。第一组样品先用重量法测定颗粒物浓度, 再用液相色谱法测定酞酸酯类, 第二组样品直接用液相色谱法测定酞酸酯类。DOP 为试验唯一出峰, 以其测定值作为增塑剂值, 结果见表 4。

表 4 摇验证试验结果

Table 4 摇 Test result of verification

生产线	样品	第一组			第二组	
		颗粒物测定值	DOP 测定值	ρ (DOP)/ ρ (颗粒物)	DOP 测定值	ρ (DOP)/ ρ (颗粒物)
		$\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	/%	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	/%
A	1	25	18.7	75	20.3	
	2	33	21.5	65	18.4	
	3	21	17.1	81	16.7	
	平均值	26	19.1	73	18.5	71
B	1	54	43.4	80	75.6	
	2	65	43.6	67	44.5	
	3	61	42.0	69	47.7	
	平均值	60	43.0	72	55.9	93

摇摇液相色谱分析条件为: Zorbax cn 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 波长 225 nm; 柱温为室温; 流动相为正己烷/异丙醇混合溶液 (体积比为 99:1); 流量 1.0 mL/min; 进样体积 20 μL。

样品前处理: 将采集的滤筒剪碎, 放入具塞比色管中, 加入 25 mL 正己烷, 将滤筒浸没。超声半小时后, 溶液经 0.45 μm 滤膜过滤, 滤液供测定。

若滤液中待测物浓度超过测定范围, 则用正己烷稀释后测定。

样品分析: 以峰面积对应质量浓度绘制标准曲线, 用外标法定量。

由表 4 可见, 对于同一组样品, 液相色谱法测定的增塑剂值占重量法测定的颗粒物值的比值为 65% ~ 81%, 两者的测定结果有很好的相关性; 对

于不同组样品,液相色谱法测定的增塑剂值和重量法测定的颗粒物值的比值分别为 71% 和 93%。考虑到采用液相色谱法测定增塑剂时仅发现 DOP,而采用重量法测定颗粒物时可能还存在其他成分的增塑剂和非增塑剂,两者的测定结果也可视为有较好的相关性。

2.4 摇采样方法

环境空气中增塑剂(或酞酸酯类)样品的采集方法有硅胶、活性炭管、聚氨酯泡沫(PUF)、ADX-2 树脂、聚苯乙烯(PS)小柱、滤膜、吸收液吸收等^[8-9],有组织排放废气的采集则少见报道,目前仅有滤筒采集方法^[9-11]。

增塑剂种类繁多,高蒸气压物质更多以气态存在。滤筒无法采集气态物质,因而采集效率会降低。有试验表明,滤膜采样对最常用的增塑剂 DOP 等物质有较好的吸附效果,但对于分子质量较小的邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯则几乎没有效果^[12]。改进采样方法,可以提高采样效率。

考虑到废气排放浓度高、采样困难、可选择的采集方法有限等原因,该试验直接按照《方法》的要求,采用无胶玻璃纤维滤筒采样,未做进一步的方法验证。

2.5 摇其他颗粒物的影响

采用重量法测定时,无法区分增塑剂与其他颗粒物。对于以排放增塑剂为主的特定工艺废气,其他物质来源很少,重量法测定的颗粒物基本可以代表增塑剂。

2.6 摇方法检出限和测定下限

重量法的检出限主要由采样体积和分析天平的不确定度决定。为了在低浓度测量时获得更好的准确度,需要规范有效称量和增加采样体积^[15]。

当用万分之一天平称量质量差时,一般认为检出限为 0.8 mg,不低于 2.0 mg 的结果可靠(定量下限)。当采样体积为 500 L 时,该方法的检出限为 1.6 mg/m³,测定下限为 4 mg/m³。

2.7 摇方法适用性

采用该方法测定增塑剂,在采样方面存在对部分高蒸气压增塑剂采集效率低的缺陷,并且不能区分增塑剂和其他颗粒物,更难以区分增塑剂的具体成分,因而不适宜作为研究性测试。类似于水质中的悬浮物、化学需氧量等综合性指标,对于以排放

增塑剂为主的 PVC 人造革工业等特定工艺排放废气,该方法的测定结果在一定程度上属于综合性指标,可用于增塑剂排放的监控与评价。

3 摇结语

按照《方法》的要求,用玻璃纤维滤筒等速采集废气样品,滤筒于(65±5)℃烘 1 h,转入干燥器中冷却 30 min 后称重,采样前后滤筒质量差即为采集的颗粒物质量。用颗粒物指标监控增塑剂排放,具有操作简便、方法可靠、监测成本低等优点,适用于 PVC 人造革等废气排放的监控与监测。

[参考文献]

- [1] 摇丁双山,王凤然,王中明.人造革与合成革[M].北京:中国石化出版社,1998.
- [2] 摇江镇海.我国 PVC 增塑剂市场与生产技术状况分析[J].精细化工原料及中间体,2008(12):28.
- [3] 摇国家环境保护总局.《空气和废气监测分析方法》编委会.空气和废气监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2003:623-626.
- [4] 摇中华人民共和国卫生部.GBZ/T 160.66-2004 摇工作场所空气有毒物质测定 摇芳香族酯类化合物[S].北京:中国标准出版社,2004.
- [5] 摇EPA Method 606, Phthalate ester (Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater) [S].
- [6] 摇EPA Method 8061A, Phthalate esters by gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD) [S].
- [7] 摇苏娜,王玉平.液相色谱法测定环境空气中酞酸酯类[J].环境监测管理与技术,2007,19(4):28-31.
- [8] 摇沈婷,王小逸,林兴桃,等.空气中邻苯二甲酸酯类分析方法的研究进展[J].环境与健康杂志,2008,25(9):834-836.
- [9] 摇朱义超,王立江.气相色谱法测定环境空气和废气中的邻苯二甲酸二辛酯[J].污染防治技术,2008,21(5):96-97.
- [10] 摇苏鹏起.气相色谱法测定环境空气和废气中邻苯二甲酸二辛酯[J].福建分析测试,2005,14(4):2318-2319.
- [11] 摇陈晓秋.大气和废气中邻苯二甲酸酯的监测方法[J].中国环境监测,1998,14(6):21-23.
- [12] 摇王玉平,苏娜.气相和颗粒物中邻苯二甲酸酯的采样与检测技术[J].中国环境监测,2007,23(4):47-51.
- [13] 摇ChemBlink online informational database of chemicals from China [DB/OL]. [2010-7-1]. <http://www.chemblink.com/>.
- [14] 摇刘光明,王凯雄,陈小燕.餐饮业油烟气排放量的重量法监测[J].环境污染与防治,1997,19(4):36-39.
- [15] 摇孙焱婧,胡敏.大气固定污染源低浓度颗粒物采样及分析技术研究进展[J].环境监测管理与技术,2008,20(6):13-15.

本栏目责任编辑摇姚朝英